

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 263 935
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87111359.3

(51) Int. Cl.⁴ **B01J 19/18**, //C07C85/24

(22) Anmeldetag: 06.08.87

(30) Priorität: 16.10.86 DE 3635217

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.04.88 Patentblatt 88/16(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR

(71) Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Dallmeyer, Hermann, Dr.**
Im Alten Driesch 22
D-5068 Odenthal-Osenau(DE)
Erfinder: **Stein, Harald, Dipl.-Ing.**
Niedersorpe 12
D-5948 Schmallenberg 2(DE)

(54) Verfahren zur Kühlung beim Ablauf exothermer Reaktionen und Reaktor, insbesondere Rührreaktor, zur Durchführung exothermer Reaktionen.

Heat-pipe

(57) Um bei der Durchführung von exothermen Reaktionen den Wärmeübergang zu verbessern und den konstruktiven Aufbau des Kühlsystems des zugehörigen Reaktors, insbesondere Rührreaktors, einfacher zu gestalten, sieht man senkrechte, unten geschlossene Siederohre (10) vor, über denen ein Kondensatauffang- und Flüssigkeitsverteilteraum (18) angeordnet ist, in welchem mittels eines Füllstandsreglers (21) stets eine ausreichend hohe Schicht an Kühlflüssigkeit aufrechterhalten wird, wobei in den Siederohren (10), welche nur eine einfache Wandung besitzen, Kühlflüssigkeit und entstehender Dampf einander unmittelbar kontaktierend im Gegenstrom geführt werden, und wobei der Dampf durch die Kühlflüssigkeitsschicht hindurchtritt und laufend abgeführt und vorzugsweise rückgewonnen und das Kondensat vorzugsweise wieder zur Kühlung rückgeführt wird.

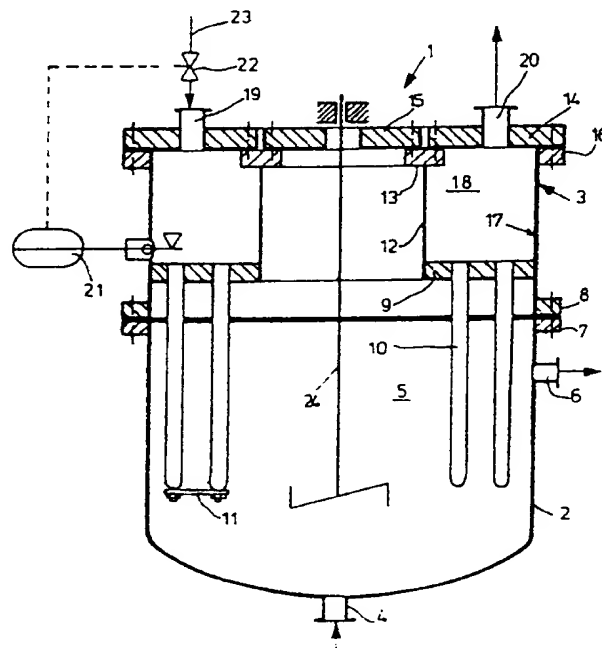


FIG 1

EP 0 263 935 A2

Verfahren zur Kühlung beim Ablauf exothermer Reaktionen und Reaktor, insbesondere Rührreaktor, zur Durchführung exothermer Reaktionen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kühlung beim Ablauf exothermer Reaktionen, insbesondere in einem Rührreaktor, wobei Kühlflüssigkeit senkrecht, unten geschlossenen Siederohren laufend von oben zugeführt und der entstehende Dampf im Gegenstrom zur Kühlflüssigkeit nach oben abgeführt wird, sowie einen Reaktor, insbesondere Rührreaktor, zur Durchführung exothermer Reaktionen.

Bei einem bekannten Reaktor (DE-PS 952 435) dieser Art ist das Siederohr als sogenanntes "Field-Rohr" ausgeführt, d.h., es besitzt eine doppelte Wandung, wobei in dem inneren, beidseitig offenen Rohr die Kühlflüssigkeit nach unten geführt wird und zwischen beiden Rohren der entstehende Dampf abzieht, welcher in einem durch einen Zwischenboden vom Reaktionsraum getrennten Kondensationsraum niedergeschlagen wird.

Dieser Reaktor und das dabei verwendete Kühlverfahren sind nur für die Abführung kleiner anfallender Wärmemengen geeignet, da der Wärmeaustauschgrad nicht groß genug ist. Wegen der Doppelwandigkeit der Kühlrohre ist der konstruktive Aufwand erheblich, denn die Innenrohre müssen am Außenrohr gehalten werden.

Zum anderen ist es bekannt (GB-PS 144 614), den Temperaturverlauf chemischer Reaktionen dadurch zu kontrollieren, daß an einem Sammelrohr senkrechte Rohre angeordnet sind, welche teilweise mit Quecksilber gefüllt sind. Dieses verdampft bei der Wärmeentwicklung der chemischen Reaktion und die Dämpfe schlagen sich im oberen, gefüllten Teil der Rohre wieder nieder. Der Kühlkreislauf findet also innerhalb der Rohre statt. Die Dämpfe dürfen nicht einmal bis in das querverlaufende Sammelrohr gelangen, denn dann besteht die Gefahr, daß die Kühlrohre ungleichmäßig gefüllt sind und die wenig gefüllten Rohre durchbrennen. Um entsprechende Wärmemengen abführen zu können, müssen die Rohre sehr lang sein, was wiederum deren Stabilität beeinträchtigt.

Es besteht die Aufgabe, ein Kühlverfahren und einen Reaktor zu finden, womit ein größer Wärmeübergang erzielbar ist und der konstruktive Aufbau des Kühlsystems einfacher ist.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Kombination folgender Merkmale:

a) der Dampf kontaktiert in den Siederohren die Kühlflüssigkeit direkt im Gegenstrom,

b) die Öffnungen der Siederohre werden laufend von Kühlflüssigkeit überflutet und

c) der aus den Siederohren austretende Dampf wird laufend durch die überflutende Kühlflüssigkeit hindurch abgeführt.

Dadurch wird erreicht, daß große Wärmemengen pro Zeiteinheit abgeführt werden können, wobei sichergestellt ist, daß alle Siederohre stets ausreichend mit Kühlflüssigkeit beaufschlagt sind. Das Temperaturgefälle in der Wandung der Siederohre kann sehr gering gehalten werden, und zwar etwa um 10°C. Durch den dadurch erzielten, überall gleichmäßigen Wärmeübergang ist eine lange Lebensdauer der Siederohre gewährleistet. Daß der Dampf durch die über den Öffnungen der Siederohre lagernde Kühlflüssigkeitsschicht hindurchtreten muß, hat sich überraschenderweise nicht als nachteilig erwiesen. Selbstverständlich kann die Kühlflüssigkeit auch unter Unterdruck bzw. unter Druck gesetzt werden.

Vorzugsweise wird die dem Dampf innewohnende Wärmemenge rückgewonnen. Eine solche Nutzung der Energie des Dampfes macht das Verfahren besonders wirtschaftlich.

Dabei ist es vorteilhaft, das bei der Wärmerückgewinnung entstehende Kondensat als Kühlflüssigkeit den Siederohren wieder zuzuführen.

Sowohl die Wärmerückgewinnung als auch ein solcher Kühlkreislauf sind an sich bekannt und dienen der Wirtschaftlichkeit.

Verwendet man, wie meist üblich, Wasser als Kühlflüssigkeit, so ist es vorteilhaft, wenn die Geschwindigkeit des Dampfes beim Austritt aus den Siederohren 0,2 bis 15 m/s beträgt, vorzugsweise 0,2 bis 8 m/s.

Bewegt man sich im Rahmen dieser Dampfgeschwindigkeiten, so ist ein störungsfreier Verfahrensablauf hinsichtlich der Kühlung zu erwarten. Es lassen sich aber beispielsweise auch organische Lösungsmittel mit Siedetemperaturen bei Normaldruck von 40 bis 250°C verwenden. Das Volumen des Reaktionsraumes ist ebenso wenig von Bedeutung wie der Druck des erzeugten Dampfes. Das Volumen des Reaktionsraumes liegt normalerweise zwischen 2 und 100 m³, und es entsteht ein Dampf von 0 bis 30 bar Überdruck.

Der neue Reaktor, insbesondere Rührreaktor, zur Durchführung exothermer Reaktionen geht aus von einem geschlossenen Behälter, wobei der Behälter einen Zwischenboden aufweist, in welchem nach unten ragende, an ihrem unteren Ende verschlossene Siederohre befestigt sind, und wobei sich unterhalb des Zwischenbodens der mit Zulauf und Ablauf versehene Reaktionsraum befindet und oberhalb des Zwischenbodens ein Kondensatsammelraum angeordnet ist.

Das Neue ist darin zu sehen, daß

a) die Siederohre eine einfache Wandung aufweisen,

b) der Kondensatsammelraum gleichzeitig als Kühlflüssigkeitsverteilteraum ausgebildet ist, in welchen

c) eine Kühlflüssigkeitszulaufleitung mündet und von welchem

d) eine Dampfleitung abführt, und

e) dem Kühlflüssigkeitsverteilteraum ein auf ein in der Zulaufleitung angeordnetes Ventil einwirkender Füllstandsregler zugeordnet ist.

Die einfache Wandung der Siederohre macht den Aufbau des Kühlteiles des Reaktors weniger aufwendig und erhöht den Kühleffekt. Die Gestaltung des Kondensatsammelraumes als Kühlflüssigkeitsverteilteraum hat den Vorteil, daß vom Dampf mitgeführte Flüssigkeitströpfchen den Siederohren wieder unmittelbar zugeführt werden. Die laufende Zuführung von Kühlflüssigkeit durch eine Kühlflüssigkeitszulaufleitung und Abführung des Dampfes durch eine Dampfabführleitung ermöglichen es, mittels des Füllstandsreglers das Ventil in der Zulaufleitung so zu betätigen, daß über den Siederohren ständig eine ausreichend hohe Schicht von Kühlflüssigkeit vorhanden ist.

Vorzugsweise beträgt das Verhältnis der Kühlfläche der Siederohre zum Volumen des Reaktionsraumes 40 bis 400 m² pro m³.

In diesem Verhältnisbereich ist ein hoher Wärmeübergang ohne Schädigung der Siederohre gewährleistet.

Der Kühlflüssigkeitsverteilteraum ist vorzugsweise ringförmig gestaltet und in der Mittelachse des Behälters ist ein Rührwerk angeordnet.

Durch die zentrale Anordnung des Rührwerkes und die ringförmig darum angeordneten Siederohre werden gute Strömungsverhältnisse im Reaktionsraum erzielt, wodurch der Wärmeübergang bzw. die Wärmeabfuhr begünstigt wird.

Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform ist der Behälter mit einem Deckel versehen, welcher in einen konzentrischen Deckel und einen zentrischen Deckel unterteilt ist, von denen der äußere Deckel den ringförmigen Kühlflüssigkeitsverteilteraum abdeckt und am inneren Deckel das Rührwerk gelagert ist.

Die Art der exothermen chemischen Reaktion im Reaktionsraum ist nicht von Bedeutung. Der neue Reaktor ist insbesondere bei der Hydrierung aromatischer Amine mit einem suspendierten, festen Hydrierungskatalysator geeignet. Es können Behälter eingesetzt werden, welche 200 bis 10.000 Siederohre aufweisen.

Der Rührreaktor besteht aus einem Behälter 1, welcher unterteilt ist in ein Behälterunterteil 2 und ein Aufsatzstück 3. Am Behälterunterteil 2 ist ein von unten einmündender Zuführstutzen 4 für den zur Reaktion zu bringenden Stoff angeordnet. Der Reaktionsraum, welcher ein Volumen von 11,2 m³ besitzt, ist mit 5 bezeichnet. Etwa in 2/3 Höhe des

Reaktionsraumes 5 ist ein Ablaufstutzen 6 für das Reaktionsprodukt angeordnet. Der obere Rand des Behälterunterteils 2 ist mit einem Flansch 7 versehen, welcher mit einem unteren Flansch 8 des Aufsatzstückes 3 verschraubt ist. In diesem Aufsatzstück 3 ist ein ringförmiger Zwischenboden 9 eingeschweißt.

In diesem Zwischenboden 9 sind 2.600 Siederohre 10 eingeschweißt, welche in den Reaktionsraum 5 hineinragen und lediglich eine einfache Wandung besitzen. Sie haben einen Außendurchmesser von 25 mm bei einer Wandstärke von 3 mm. An den unteren geschlossenen Enden sind sie durch Verbindungslaschen 11 in ihrer Position stabilisiert. Vom inneren Rand des Zwischenbodens 9 ragt eine Wandung 12 senkrecht nach oben und endet in einem Ringflansch 13. An diesem Ringflansch 13 sind die konzentrischen Deckel 14, 15 angeschraubt, wobei der äußere Deckel 14 auch an einem Flansch 16 des Aufsatzstückes 3 befestigt ist.

Auf diese Weise schließen der Zwischenboden 9, die Wandung 12 sowie der Deckel 14 zusammen mit der Wandung 17 des Aufsatzstückes 3 einen ringförmigen Verteiler- und Kondensatabscheideraum 18 ein. Dieser Verteiler- und Kondensatabscheideraum 18 ist mit einem Zulauf 19 für das Kühlmittel sowie mit einem Abzug 20 für den erzeugten Dampf versehen. Außerdem ist ein Füllstandsregler 21 vorgesehen, welcher auf ein Absperrorgan 22 in der angedeuteten Zulaufleitung 23 einwirkt. Am Deckel 15 ist zentrisch ein Rührwerk 24 gelagert. Im Reaktionsraum 5 werden 3.569 kg/h eines Stoffes mit 240 kg/h Wasserstoff bei Anwesenheit eines Hydrierungskatalysators umgesetzt. In den Verteiler- und Abscheideraum 18 werden 8.000 kg/h Wasser mit einer Temperatur von 80°C eingespeist, das bei 8 bar Absolutdruck verdampft. Die Temperatur des Produkts im Reaktor beträgt 182°C. Das Niveau im Reaktionsraum 18 wird zwischen 100 und 600 mm unterhalb des Zwischenbodens 9 eingestellt.

45 Ansprüche

1. Verfahren zur Kühlung beim Ablauf exothermer Reaktionen, insbesondere in einem Rührreaktor, wobei Kühlflüssigkeit senkrechten, unten geschlossenen Siederohren (10) laufend von oben zugeführt und der entstehende Dampf im Gegenstrom zur Kühlflüssigkeit nach oben abgeführt wird, gekennzeichnet durch die Kombination folgender Merkmale:

a) der Dampf kontaktiert in den Siederohren (10) die Kühlflüssigkeit direkt im Gegenstrom,

b) die Öffnungen der Siederohre (10) werden laufend von Kühlflüssigkeit überflutet und

c) der aus den Siederohren (10) austretende Dampf wird laufend durch die überflutende Kühlflüssigkeit hindurch abgeführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die dem Dampf innewohnende Wärmeenergie rückgewonnen wird. 5

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das bei der Wärmerückgewinnung entstehende Kondensat als Kühlflüssigkeit den Siederohren (10) wieder zugeführt wird. 10

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Geschwindigkeit des Dampfes im Falle von Wasser als Kühlflüssigkeit beim Austritt aus den Siederohren 0,2 bis 15 m/s, vorzugsweise 0,2 bis 8 m/s, beträgt. 15

5. Reaktor, insbesondere Rührreaktor, zur Durchführung exothermer Reaktionen, bestehend aus einem geschlossenen Behälter (1), wobei der Behälter (1) einen Zwischenboden (9) aufweist, in welchem nach unten ragende, an ihrem unteren Ende verschlossene Siederohre (10) befestigt sind, und wobei sich unterhalb des Zwischenbodens (9) der mit Zulauf (4) und Ablauf (6) versehene Reaktionsraum (5) befindet und oberhalb des Zwischenbodens (9) ein Kondensatsammelraum (18) angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß 20

a) die Siederohre (10) eine einfache Wandung aufweisen, 30

b) der Kondensatsammelraum (18) gleichzeitig als Kühlflüssigkeitsverteilteraum (18) ausgebildet ist, in welchen

c) eine Kühlflüssigkeitszulaufleitung (4) mündet und von welchem 35

d) eine Dampfleitung (20) abführt, und

e) dem Flüssigkeitsverteilteraum (18) ein auf ein in der Zulaufleitung (23) angeordnetes Ventil (22) einwirkender Füllstandsregler (21) zugeordnet ist. 40

6. Reaktor nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Kühlfläche der Siederohre (10) zum Volumen des Reaktionsraumes (5) 40 bis 400 m²/m³ beträgt.

7. Reaktor nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Kühlflüssigkeitsverteilteraum (18) ringförmig gestaltet ist und in der Mittelachse des Behälters (1) ein Rührwerk (24) angeordnet ist. 45

8. Reaktor nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter (1) mit einem Deckel (14, 15) versehen ist, welcher in einen konzentrischen Deckel (14) und einen zentrischen Deckel (15) unterteilt ist, von denen der äußere Deckel (14) den ringförmigen Flüssigkeitsverteilteraum (18) abdeckt und am inneren Deckel (15) das Rührwerk (24) gelagert ist. 50 55

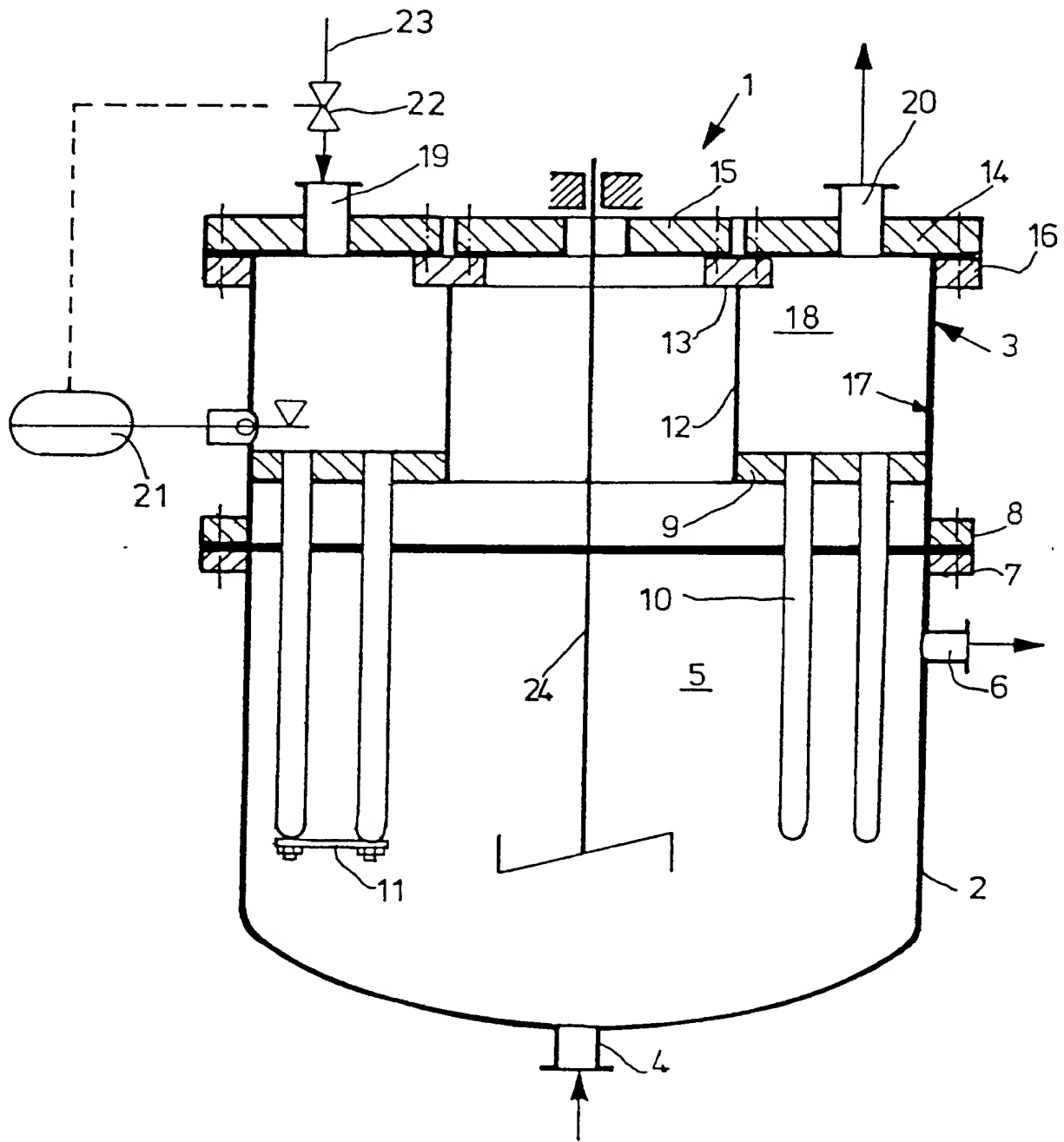


FIG. 1

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 263 935
A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87111359.3

(51) Int. Cl.4: **B01J 19/18 , //C07C85/24**

(22) Anmeldetag: 06.08.87

(30) Priorität: 16.10.86 DE 3635217

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.04.88 Patentblatt 88/16(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 11.01.89 Patentblatt 89/02(71) Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)(72) Erfinder: **Dallmeyer, Hermann, Dr.**
Im Alten Driesch 22
D-5068 Odenthal-Osenau(DE)
Erfinder: **Stein, Harald, Dipl.-Ing.**
Niedersorpe 12
D-5948 Schmallenberg 2(DE)(54) **Verfahren zur Kühlung beim Ablauf exothermer Reaktionen und Reaktor, insbesondere Rührreaktor, zur Durchführung exothermer Reaktionen.**

(57) Um bei der Durchführung von exothermen Reaktionen den Wärmeübergang zu verbessern und den konstruktiven Aufbau des Kühlsystems des zugehörigen Reaktors, insbesondere Rührreaktors, einfacher zu gestalten, sieht man senkrechte, unten geschlossene Siederohre (10) vor, über denen ein Kondensatauffang- und Flüssigkeitsverteilteraum (18) angeordnet ist, in welchem mittels eines Füllstandsreglers (21) stets eine ausreichend hohe Schicht an Kühlflüssigkeit aufrechterhalten wird, wobei in den Siederohren (10), welche nur eine einfache Wandung besitzen, Kühlflüssigkeit und entstehender Dampf einander unmittelbar kontaktierend im Gegenstrom geführt werden, und wobei der Dampf durch die Kühlflüssigkeitsschicht hindurchtritt und laufend abgeführt und vorzugsweise rückgewonnen und das Kondensat vorzugsweise wieder zur Kühlung rückgeführt wird.

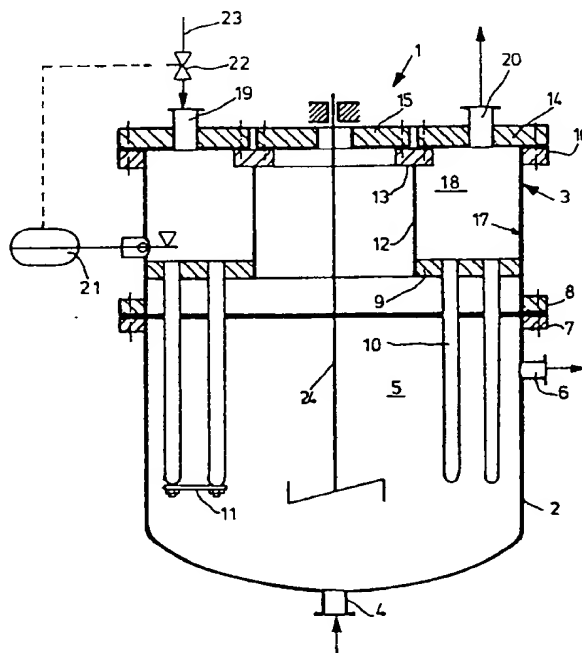


FIG. 1

EP 0 263 935 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 1359

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	US-A-3 085 626 (E. BOGNAR et al.) * Spalte 1, Zeilen 10-14; Spalte 2, Zeile 3 - Spalte 3, Zeile 29; Figuren *	1,2,5	B 01 J 19/18 // C 07 C 85/24
Y	FR-E- 72 973 (A. GRISON et al.) * Insgesamt *	1,2,5	
A	US-A-3 243 268 (A.E. HANDLOS et al.) * Spalte 6, Zeilen 12-58; Figur 4 *	1,5,7	
A,D	DE-C- 952 435 (COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE) * Seite 1, Zeilen 14-23; Seite 2, Zeilen 21-45; Figur 1 *	1,5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			B 01 J F 28 D F 22 B C 07 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-10-1988	Prüfer VAN IDEKINGE R.E.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			